

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—86521

⑬Int. Cl.²
C 09 B 25/00

識別記号 ⑭日本分類
23 A 0

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)7月10日
6859—4H

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑯メチン染料

⑰特 願 昭53—150129

⑱出 願 昭53(1978)12月6日

優先権主張 ⑲1977年12月7日⑳西ドイツ
(DE)㉑P 2754403.2

㉒発 明 者 ハンス・ユルゲン・デーゲン
ドイツ連邦共和国6143ロルシュ
・シラー・シュトラッセ6
同 フランツ・フアイヒトマイル
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・ムンデン

ハイマー・シュトラッセ158
㉓発 明 者 クラウス・グリヒトール
ドイツ連邦共和国6702バート・
デュルクハイム1ゼーバツヘル
・シュトラッセ96アー
㉔出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・カール
ボツシュー・ストラッセ38
㉕代 理 人 弁理士 小林正雄

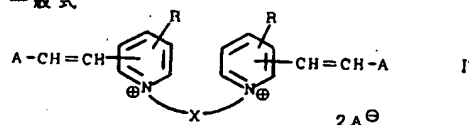
明 細 書

発 明 の 名 称

メチン染料

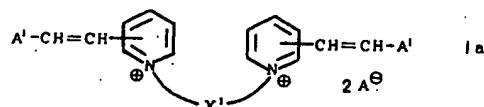
特 許 請 求 の 範 囲

1. 一般式



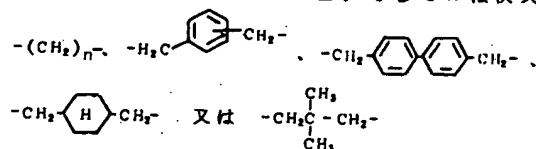
(式中 A は同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、A[⊖]はアニオン、R は水素原子、メチル基又はエチル基、そして X は橋頭原子を意味し、その際メチン基は α 位又は β 位に結合している)で表わされるメチン染料。

2. 一般式



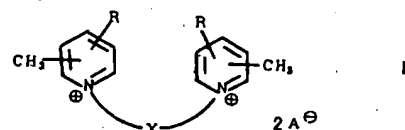
(式中 A' は塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換されていてもよい N,N-ジ置換アミノフェニル基、イン

ドリル基又はカルバゾイル基、そして X' は次式

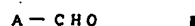


の残基を意味し、ここに n は 2 ~ 10 の数を意味し、A[⊖] は前記の意味を有する)で表わされる特許請求の範囲が 1 項に記載の染料。

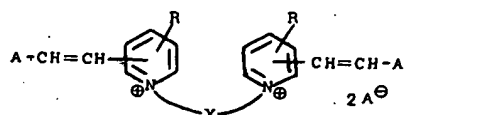
3. 一般式



で表わされる化合物を、一般式



(これらの式中の各記号は後記の意味を有する)で表わされるアルデヒド又はその誘導体と縮合させることを特徴とする、一般式

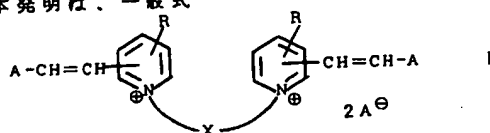


(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 A^{\ominus} はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状員子を意味し、その際メチン基は α 位又は γ 位に結合している)で表わされるメチン染料の製法。

4. 特許請求の範囲が1項に記載の化合物を紙又はアニオン性に変性された繊維の染色に使用する方法。

発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 A^{\ominus} はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状員子を意味し、その際メチン基は α 位又は γ 位に結合している)で表わされる化

合物に関する。

残基Aは、例えば下記のものである。場合に
より弗素原子、塩素原子、臭素原子、シアン基、
ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、
場合によりN-置換されたカルバモイル基、アル
キル基、アルコキシ基、アミノ基もしくは置
換アミノ基により置換されたフェニル基、場合
によりアルキル基、アルコキシ基、水酸基、カル
ボキシ基もしくは置換アミノ基により置換
されたナフチル基、ステリル基、フリル基、チ
エニル基、ビリジル基、インドリル基、ベンゾ
フリル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、
オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル
基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、
ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、ベン
ゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カル
バゾリル基、フェノチアジニル基又はフェノキ
サジニル基。

個々の残基Aは、例えば下記のものである。
クロルフエニル基、ブロムフェニル基、シアン
フェニル基、ニトロフェニル基、メトキシカル

ボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニ
ル基、ヒドロキシフェニル基、アミノカルボ
ニルフェニル基、ジメチルアミノカルボニル
フェニル基、ジエチルアミノカルボニルフェ
ニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル
基、シクロヘキシルフェニル基、フェニル
フェニル基、メトキシフェニル基、エトキ
シフェニル基、ブトキシフェニル基、フェ
ノキシフェニル基、アミノフェニル基、メ
チルアミノフェニル基、エチルアミノフェ
ニル基、ベンジルアミノフェニル基、ブチ
ルアミノフェニル基、フェニルアミノフェ
ニル基、シアニエチルアミノフェニル基、
ジメチルアミノフェニル基、ジメチルアミ
ノクロルフエニル基、ジメチルアミノメチ
ルフェニル基、ジメチルアミノメトキシフェ
ニル基、ジメチルアミノニトロフェニル基、
ジメチルアミノカルボメトキシフェニル基、
ジエチルアミノフェニル基、エトキシジエ
チルアミノフェニル基、ジプロピルアミノ
フェニル基、ジベンジルアミノフェニル基、
ジ- β -シアニエチルアミノフェニル

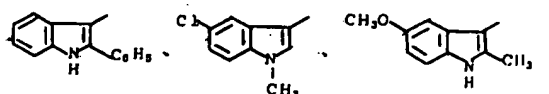
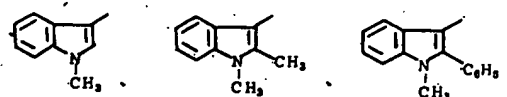
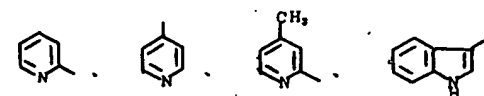
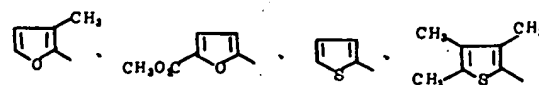
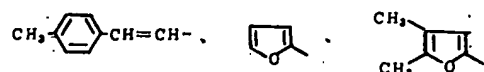
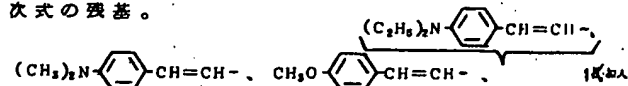
基、ジ- β -メトキシエチルアミノフェニル基、
N-メチル-N-エチルアミノフェニル基、N-
ブチル-N-メチルアミノフェニル基、N-
メチル-N-ベンジルアミノフェニル基、N-
エチル-N-メトキシベンジルアミノフェニ
ル基、N-シクロヘキシル-N-ベンジルアミ
ノフェニル基、N- β -シアニエチル-N-ベン
ジルアミノフェニル基、N- β -エトキシエ
チル-N-ベンジルアミノフェニル基、N- β -
メトキシカルボニルエチル-N-ベンジルア
ミノフェニル基、ジベンジルアミノクロル
フェニル基、ジベンジルアミノメトキシフェ
ニル基、ジベンジルアミノメチルフェニル
基、N-メチル-N- β -シアニエチルアミノ
フェニル基、N-エチル-N- β -シアニエチ
ルアミノフェニル基、N-プロピル-N- β -
シアニエチルアミノフェニル基、N-ブチ
ル-N- β -シアニエチルアミノフェニル基、
N-メチル-N- β -メトキシカルボニルエチ
ルアミノフェニル基、N-メチル-N- β -
エトキシカルボニルエチルアミノフェニル
基、N-メチル-N- β -エトキシカルボニル
エチルアミノフェニル基、N-メチル-N- β -

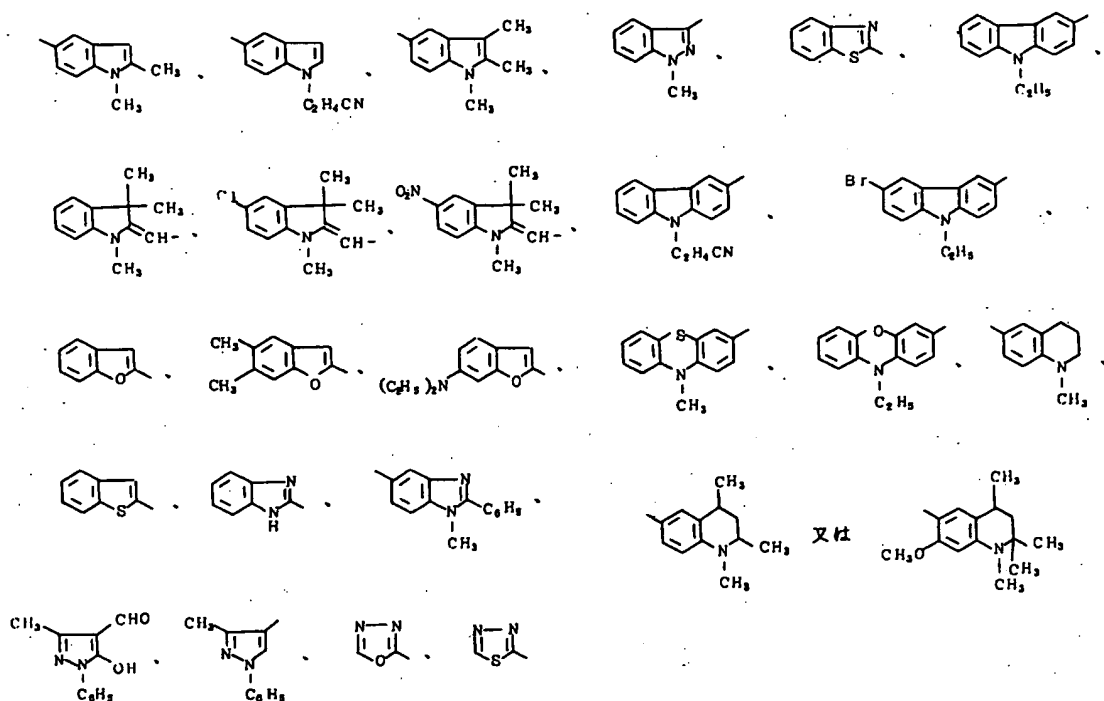
一カルバモイルエチルアミノフエニル基、
 N-メチル-N-β-ジメチルカルバモイルエチル
 アミノフエニル基、N-エチル-N-β-メト
 キシカルボニルエチルアミノフエニル基、N-
 エチル-N-β-エトキシカルボニルエチルア
 ミノフエニル基、N-エチル-N-β-カルバ
 モイルエチルアミノフエニル基、ピペリジノフ
 エニル基、ピロリジノフエニル基、モルホリノ
 フエニル基、チアモルホリノフエニル基、ピペ
 ラジノフエニル基、N-メチルピペラジノフエ
 ニル基、N-ベンジルピペラジノフエニル基、
 N-メチル-N-フエニルアミノフエニル基、
 N-シアンエチル-N-フエニルアミノフエニ
 ル基、ジフエニルアミノフエニル基、N-メチ
 ル-N-4-エトキシフエニルアミノフエニル
 基、N-メチル-N-4-メトキシフエニルア
 ミノフエニル基、N-メチル-N-4-メチル
 フエニルアミノフエニル基、N-メチル-N-
 2-メチルフエニルアミノフエニル基、N-メ
 チル-N-シアンメチルアミノフエニル基、N-
 エチル-N-シアンメチルアミノフエニル基、

N-ベンジル-N-β-シアニエチル-又は
 N-シアジメチルアミノフエニル基、N-メチ
 ル-N-β-アセトキシエチルアミノフエニル
 基、N-エチル-N-β-アセトキシエチルア
 ミノフエニル基、N-ベンジル-N-β-プロ
 ボキシエチルアミノフエニル基、N-エチル-
 N-β-オキシエチルアミノフエニル基、N-
 メチル-N-β-オキシエチルアミノフエニル
 基、ジメチルアミノヒドロキシフエニル基、ジ
 エチルアミノ、ヒドロキシフエニル基、ジベンジ
 ルアミノヒドロキシフエニル基、ジメチルアミ
 ノアセチルアミノフエニル基、ジエチルアミノ
 アセチルアミノフエニル基、N-エチル-N-
 β-ジメチルアミノエチルアミノフエニル基、
 N-メチル-N-β-ジメチルアミノエチルア
 ミノフエニル基、N-ベンジル-N-β-ジメ
 チルアミノエチルアミノフエニル基、N-β-
 シアニエチル-N-β-ジメチルアミノエチル
 アミノフエニル基、N-β-メトキシカルボニ
 ルエチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミ
 ノフエニル基、N-β-オキシエチル-N-β-

ジメチルアミノエチルアミノフエニル基、
 N-β-メトキシエチル-N-β-ジメチルアミ
 ノエチルアミノフエニル基、N-エチル-N-
 β-ジエチルアミノエチルアミノフエニル基、
 N-エチル-N-β-ジベンジルアミノエチル
 アミノフエニル基、N-エチル-N-β-ビベ
 リジノエチルアミノフエニル基、N-ベンジル
 -N-β-モルホリノエチルアミノフエニル基、
 N-エチル-N-β-トリメチルアンモニウム
 エチルアミノフエニルクロリド基、N-メチル
 -N-β-トリメチルアンモニウムエチルアミ
 ノフエニルクロリド基、N-メチル-N-β-
 ジエチルベンジルアンモニウムエチルアミノフ
 エニルクロリド基、N-ベンジル-N-β-ジ
 メチルベンジルアンモニウムエチルアミノフエ
 ニルクロリド基、N-エチル-N-β-ピリジ
 ニウムエチル^{アミノフエニル}~~アミン~~クロリド基、ジメチ
 ルアミノナフチル基、ジエチルアミノナフチル
 基、ジベンジルアミノナフチル基、トリルメチ
 ルアミノナフチル基、エトキシフエニルメチル
 アミノナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ヒ

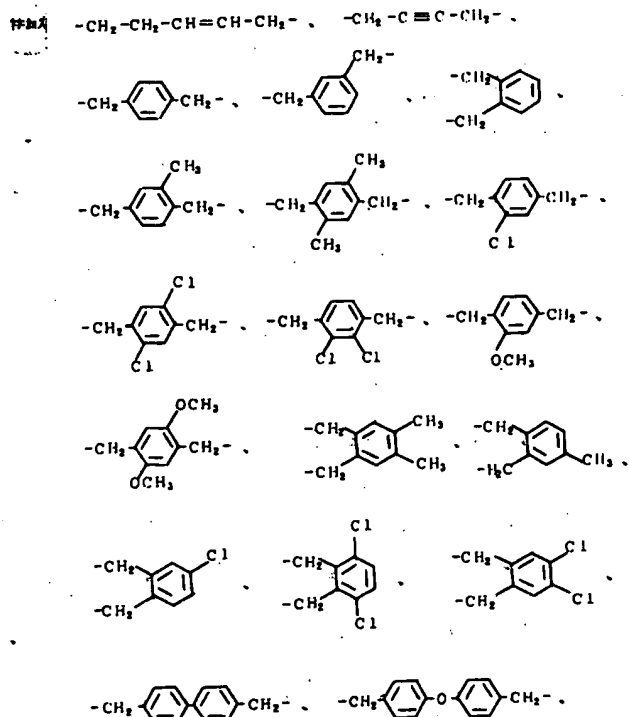
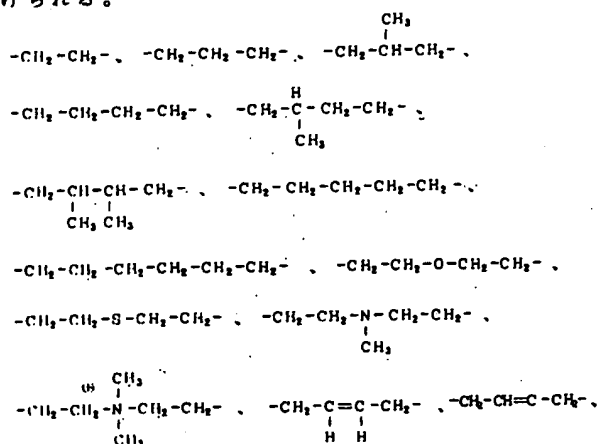
ドロキシメトキシカルボニルナフチル基、メトキシカルボニルメトキシナフチル基、ならびに次の残基。

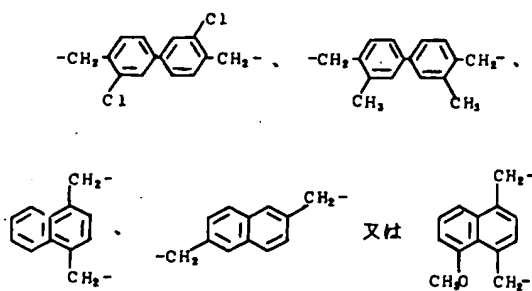




状
 模、原子 X としては、脂肪族残基ならびに芳香族残基及び異種原子を含有する残基が用いられ、例えば場合により酸素原子、基 -NH- もしくは硫黄原子により中断されたアルキレン基、場合により置換されたフェニレン基、ジフェニレン基もしくはナフチレン基又は場合により異種原子を含有する飽和のシクロアルキレン基があげられる。

X のためには個々には例えば下記のものがある。

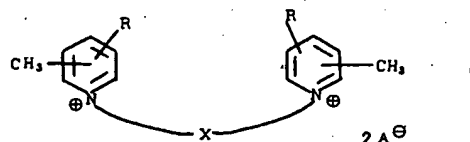




アニオン A^{\ominus} としては、例えば有機又は無機のもので、個々には例えば下記のものあげられる。弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、過塩素酸塩、硫酸水素塩、硫酸塩、重硫酸塩、アミノ硫酸塩、硝酸塩、磷酸二水素塩、磷酸水素塩、磷酸塩、炭酸水素塩、炭酸塩、メト硫酸塩、エト硫酸塩、シアノ酸塩、チオシアノ酸塩、四塩化亜鉛酸塩、硼酸塩、四弗化硼酸塩、酢酸塩、クロル酢酸塩、シアノ酢酸塩、ヒドロキシ酢酸塩、アミノ酢酸塩、メチルアミノ酢酸塩、ジ-及びトリクロル酢酸塩、2-クロルプロピオン酸塩、2-ヒドロキシプロピオン酸塩、チオ酢酸塩、グリコール酸塩、チオグリコール酸塩、フ

エノキン酢酸塩、トリメチル酢酸塩、バレリアン酸塩、パルミチン酸塩、アクリル酸塩、修酸塩、マロン酸塩、クロトン酸塩、こはく酸塩、くえん酸塩、メチレンビスチオグリコール酸塩、エチレンビスイミノ酢酸塩、ニトリロトリ酢酸塩、フマル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、メチル安息香酸塩、クロル安息香酸塩、ジクロル安息香酸塩、オキシ安息香酸塩、アミノ安息香酸塩、テレフタル酸塩、インドリル酢酸塩、クロルベンゾールスルホン酸塩、ベンゾールスルホン酸塩、トルオールスルホン酸塩、ピフェニルスルホン酸塩及びクロルトルオールスルホン酸塩のアニオン。

式 I の化合物を製造するためには、一般式

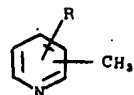


で表わされる化合物を、一般式

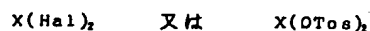


(これらの式中の各記号は前記の意味を有する)で表わされるアルデヒド又はその誘導体、例えばインモニウム塩と縮合させることができる。

式 II の化合物は、例えば一般式



(式中 R は前記の意味を有する)で表わされる化合物を、一般式



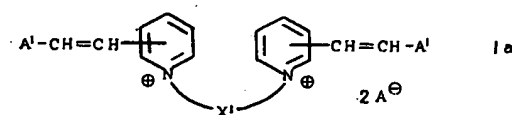
(式中 X は前記の意味を有し、Hal は塩素原子又は臭素原子、そして Tos はトリルスルホニル基を意味する)で表わされる化合物と反応させることにより得られる。

反応の詳細は実施例に記載される。

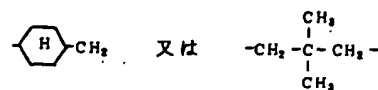
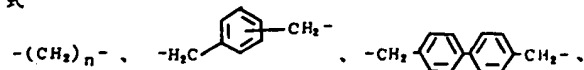
式 I の化合物は、紙又はアニオン性に変性された繊維の染色のために特に適している。紙には、普通の堅牢性を有する黄色ないし帯青赤色の染色が得られる。新規な重化された染料は、木質含有紙料及びさらし紙料への高い親和性に

より優れており、すなわち染料の大部分は紙に染着する。従つて新規化合物はその使用において特に環境親和性でかつ経済的である。

特に重要な化合物は、一般式

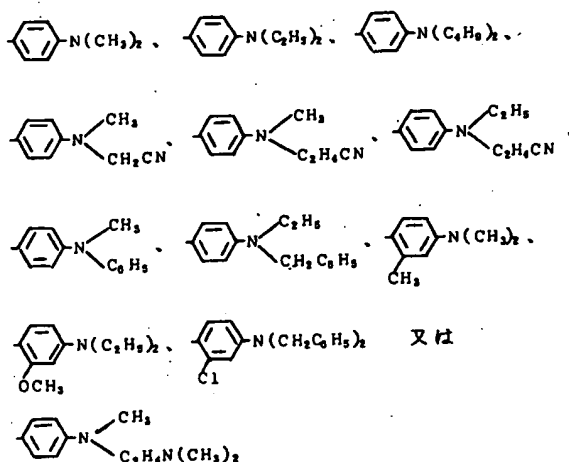


(式中 A' は場合により塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換された N,N -ジ置換アミノフェニル基、インドリル基又はカルバゾリル基、そして X' は次式



の残基を意味し、ここに n は 2 ~ 10 の数を意味し、 A^{\ominus} は前記の意味を有する)で表わされるものである。

好ましいアミノフェニル基は、例えば次式の残基である。

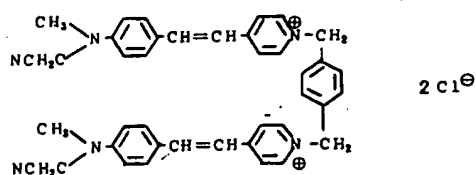


n は好ましくは 3~6 の数であり、キシレン基の場合には p-化合物が重要である。

下記実施例中の部及び%は特に指示しない限り重量に関する。

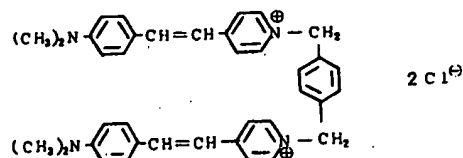
熱して還流させる。130℃で5分間煮沸したのち、四級塩の結晶化が始まる。15分間攪拌したのち冷却し、アセトン1.4で希釈する。続いて吸引ろ過すると、水に易溶性の無色の生成物150部が得られる。塩素分析：計算値19.6%、実測値18.6%。

実施例 2

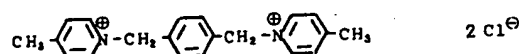


N-メチル-N-シアンメチル-p-アミノベンズアルデヒド16.2部及び実施例1からの四級塩9部を、エタノールに加熱しながら溶解する。ピペリジン0.5部を加え、1時間還流加熱し、次いでアセトンで希釈し、析出した沈殿を吸引ろ過する。この染料は木質含有紙料及びさらし紙料を橙色色調に染色し、廃水はほとんど無色である。

実施例 1



p-ジメチルアミノベンズアルデヒド15部及び次式

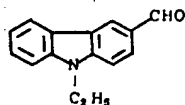
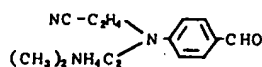
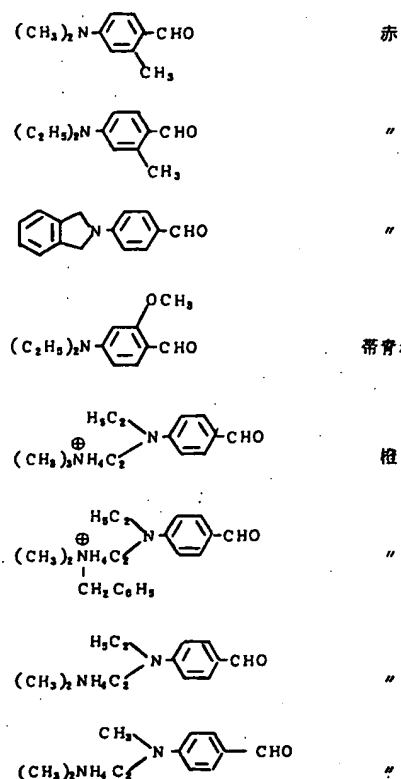


の化合物9部を、30%酢酸30部中で3時間還流下に加熱する。冷却したのち吸引ろ過し、乾燥すると、水溶性の良好な赤色の染料粉末が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし亜硫酸セルロースを赤色色調に染色する。廃水はわずかに着色しているにすぎない。

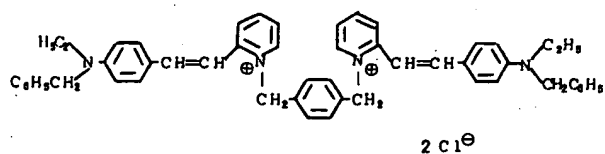
使用したメチレン活性化合物は、次のようにして製造される。p-キシレンクロリド87.5部及びア-ピコリン93部をエチレングリコールモノメチルエーテル500部中で徐々に加

同様の操作により、次表に示すアルデヒドと反応させると、対応する染料が得られる。

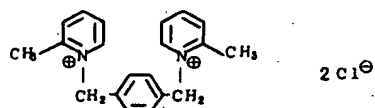
| アルデヒド | 色調 |
|-------|-----|
| | 帯赤黄 |
| | " |
| | 赤 |
| | 橙褐 |
| | 赤 |
| | 橙褐 |



実施例 3



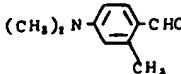
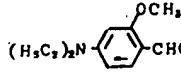
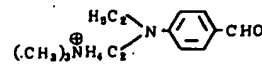
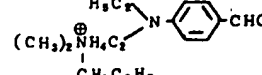
次式

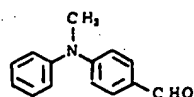
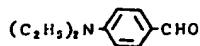
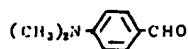
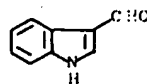
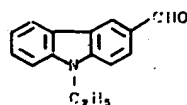
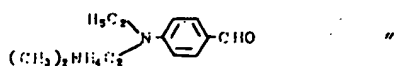


の化合物 9 部 及び N-エチル-N-ベンジル-p-アミノベンズアルデヒド 12 部を、エチレ

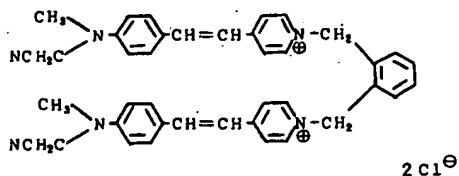
ングリコールモノメチルエーテル 2.1 部中でピベリジン 0.5 部を添加して 2 時間煮沸し、液状染料を分別する。この染料は紙を橙色色調に染色する。使用した四級塩は、実施例 1 と同様にして p-キシリレンクロリド及び α-ピコリンから製造される。

次表に示すアルデヒドを用いて反応させ、そして縮合生成物を用いて紙を染色すると、表中に示す色調が得られる。

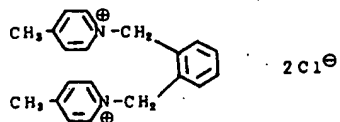
| アルデヒド | 色調 |
|---|----|
|  | 橙褐 |
|  | 褐 |
|  | 橙 |
|  | " |



実施例 4



次式



の四級塩 9 部及び N-メチル-N-シアヌメ
ル-p-アミノベンズアルデヒド 16.2 部をエ
タノールに溶解し、そしてビベリジン 0.5 部を添
加したのち 2 時間煮沸する。アセトンで希釈し、
吸引ろ過して乾燥したのち、融点 110~11
2℃(分解)の染料 2.5 部が得られる。この染
料は木質含有紙料及びさらし亜硫酸セルロース
を橙色に染色する。廃水はわずかに着色してい
るにすぎない。

する。冷却したのち析出した沈殿を吸引ろ過し、
メタノールで洗浄して乾燥すると、染料 2.0 部
が得られる。この染料は紙を橙色に染色する。

四級塩は次のようにして製造される。α-ビ
コリン 3.7 部及び 1,4-ジブロムブタン 4.3 部
をエチレングリコールモノメチルエーテル 10
0 部中で 5 時間還流加熱する。冷却したのちア
セトンで希釈し、吸引ろ過すると、融点 254
~256℃の水溶性物質 6.4 部が得られる。

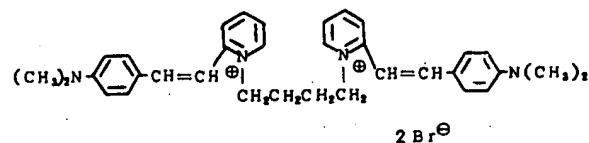
次表に、他のアルデヒドを用いた場合に得ら
れる染料の色調を示す。

| アルデヒド | 色調 |
|-------|----|
| | 橙 |
| | 黄 |
| | " |

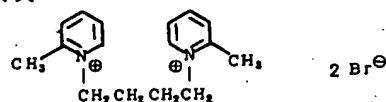
メチレン活性成分は、等モル量の α-キシリ
レンジクロリド及び α-ピコリンをメチレングリ
コール中で反応させることにより得られる。融
点 245℃(分解)、収率 70%、塩素分析：
計算値 19.6%、実測値 19%。

実施例 1 又は実施例 3 からのアルデヒドを用
いると、同様の性質を有する紙用染料が得られ
る。

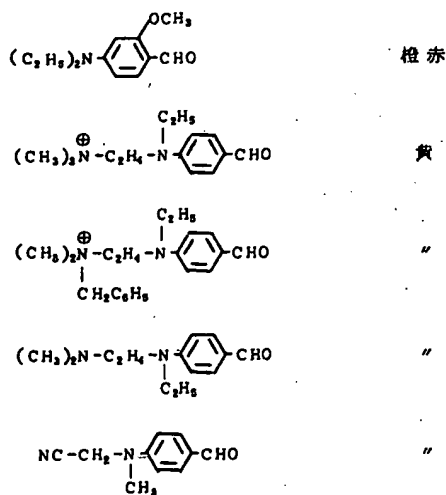
実施例 5



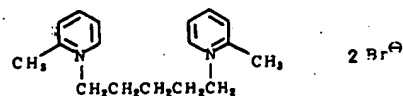
0-ジメチルアミノベンズアルデヒド 1.5 部
及び次式



の四級塩 2.0.1 部を、エチルグリコール 5.0 部
中でビベリジン触媒の存在下に 1 時間還流加熱

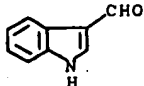
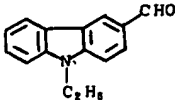


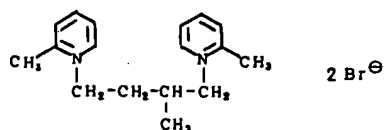
下記の四級塩を用いる場合にも、同様の使用
技術上の性質を有する染料が得られる。



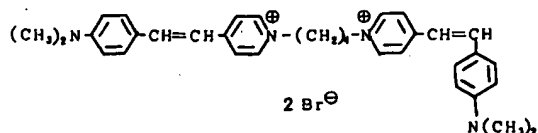
及び

次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

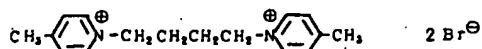
| アルデヒド | 色調 |
|--|-----|
| $(C_2H_5)_2N-C_6H_4-CHO$ | 赤 |
| $H_3C_2-N(C_2H_5)-C_6H_4-CHO$ | 赤褐 |
|  | 黄 |
|  | 帯赤黄 |
| $(H_3C_2)_2N-C_6H_3(OCH_3)-CHO$ | 帯青赤 |
| $(CH_3)_3N^+-C_2H_4-N(C_2H_5)-C_6H_4-CHO$ | 橙 |



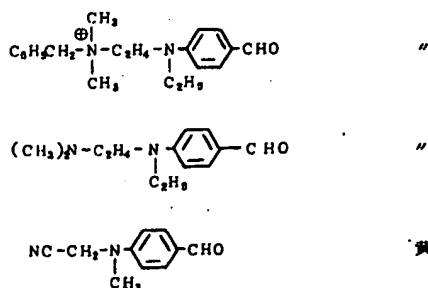
実施例 6



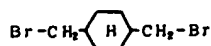
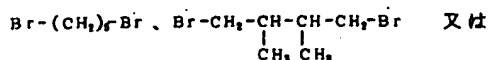
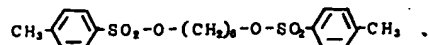
次式



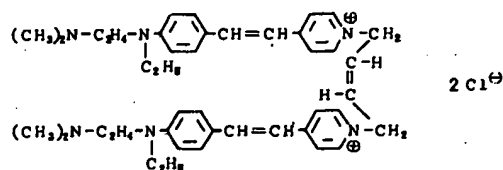
のメチレン活性化合物 20 部及び p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 15 部を、ピペリジンを添加してエチレングリコール 50 部中で 5 分間還流加熱する。冷却したのを吸引ろ過すると、融点 297~299℃ の染料 20 部が得られる。この染料は、紙を良好な廃水値で赤色色調に実質染色する。



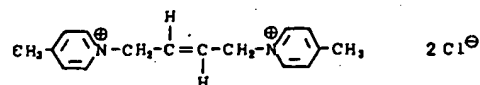
r-ピコリンの四級化のために下記の化合物を用いる場合にも、同様の性質を有する染料が得られる。



実施例 7

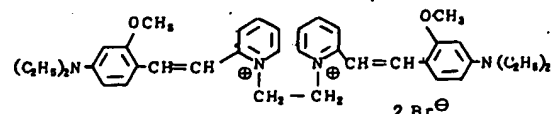


次式

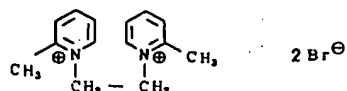


の化合物 7.8 部及び N-エチル-N-β-ジメチルアミノエチル-p-アミノベンズアルデヒド 11 部を、エタノール 50 部中でピペリジン 1 部を添加して 3 時間還流加熱し、液状染料を分別する。この染料は紙を赤色に染色する。

実施例 8



2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 2.0.7 部、次式



の四級塩 1.8.7 部及びエチルグリコール 4.0 部を、ピペリジン 2 部の存在下に短時間煮沸加熱する。冷却し、そしてアセトンと共に厚砕することにより染料を精製すると、融点 295℃ (分解) の染料 1.4 部が得られる。紙上の染色は帯青赤色である。

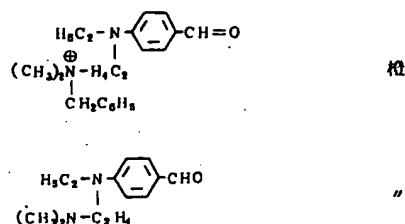
次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

| アルデヒド | 色調 |
|-------|-----|
| | 黄 |
| | 帯赤黄 |

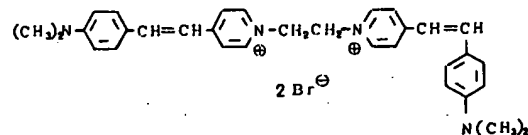
吸引ろ過し、アルコールで洗浄して乾燥すると、染料 1.5 部が得られる。紙上の色調は帯青赤色である。

同様に示すアルデヒドも用いられる。

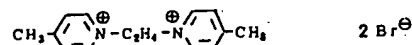
| アルデヒド | 色調 |
|-------|-----|
| | 帯青赤 |
| | 赤 |
| | 褐 |
| | 帯赤黄 |
| | 橙 |



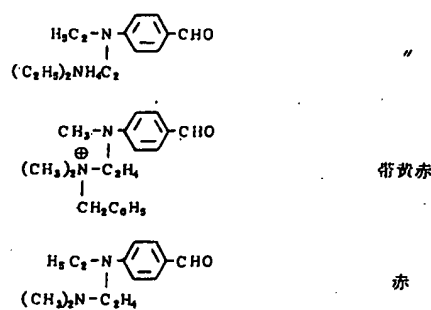
実施例 9



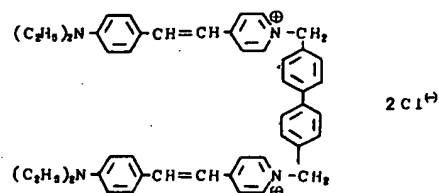
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 1.5 部及び次式



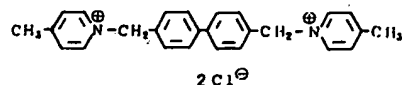
の化合物 1.8.7 部を、エチレングリコール 4.0 部中でピペリジン 2 部と共に 1 時間煮沸する。



実施例 10



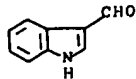
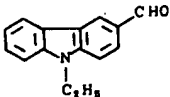
次式



の四級塩11部及びp-ジメチルアミノベンズアルデヒド9部をエタノール50部中で、ピペリジン1部を添加したのち3時間還流加熱する。アセトン500部中に注入し、吸引ろ過すると、融点230~232℃の染料13部が得られる。この染料は木質含有亜硫酸パルプ及びさらし亜硫酸パルプを赤色に染色し、両方の材料に定量的に染着する。

使用した四級塩は次のようにして製造される。4,4'-ビスクロルメチルビフェニル126部及びγ-ピコリン93部を、エチレングリコールモノメチルエーテル200部中で徐々に80~90℃に加熱する。その際温度は迅速に上昇するので、熱を除去せねばならない。発熱反応の終了後、さらに2時間還流加熱し、冷却し、そしてアセトン1500部で希釈する。吸引ろ過してアセトンで洗浄すると、融点306~308℃の染料(化合物)126部が得られる。

同様にして次表に示すアルデヒドと反応させると、類似の染料が得られる。

| アルデヒド | 色調 |
|--|----|
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | 赤 |
| $\text{NCCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | 黄褐 |
|  | 黄 |
|  | 黄褐 |

実施例2からのアルデヒドと下記の四級塩とからも、同様に良好な直接染料が得られる。

